

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 709 441 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

01.05.1996 Patentblatt 1996/18

(51) Int. Cl.⁶: **C09D 15/00**

(21) Anmeldenummer: **95116532.3**

(22) Anmeldetag: **20.10.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT
SE**

(30) Priorität: **28.10.1994 DE 4438563**

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
D-65926 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:

- **Désor, Ulrich
D-65510 Idstein (DE)**
- **Fichtner, Thomas
D-55278 Dalheim (DE)**

(54) **Wässrige dispersionen für Grundierungen**

(57) Wässrige Dispersionen, die ein Emulsionspolymerisat, das gegenüber mehrwertigen Zirkoniumionen stabil ist, und eine wasserlösliche Zirkoniumverbindung enthalten, verhindern das Durchschlagen von Inhaltsstoffen aus zum Ausbluten neigenden Untergründen und eignen sich daher als Grundierung insbesondere für Hölzer.

EP 0 709 441 A2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wäßrige Dispersion für Grundierungen, deren Herstellung sowie deren Verwendung für Holzanstriche und andere zum Ausbluten neigende Untergründe.

Bekannt ist, daß Holzinhaltsstoffe wie Tannin und Lignin, die beispielsweise in größerer Menge in Hölzern wie Red Cedar, Framire, Merbau und anderen enthalten sind, insbesondere unter Einwirkung von Feuchtigkeit zur Fleckenbildung, insbesondere beim Anstrich solcher Hölzer mit wäßrigen Deckbeschichtungen, führen. Fleckenbildung tritt auch auf beispielsweise bei MDF-Holzfasernplatten (mitteldichte Faserplatte) und Gipskartonplatten, die Tannin-ähnliche Inhaltsstoffe enthalten, die zur Verfärbung von wäßrigen Anstrichen neigen, sowie generell bei mit Teer/Nikotin kontaminierten Flächen. Um diese unerwünschte Erscheinung zu verhindern, werden vor Aufbringen der Deckbeschichtung zunächst Grundierungen aufgebracht. Als Bindemittel für derartige Grundierungen werden bis jetzt mit Erfolg beispielsweise Zweikomponentensysteme auf Basis von Polyurethanen beziehungsweise Epoxidharzen, auf Basis von in Lösemittel gelösten Alkydharzen oder auf Basis von in Lösemitteln gelösten Copolymerisaten verwendet. Nachteile bei diesen Anstrichsystemen sind die relativ lange Durchtrocknungszeit beziehungsweise der Lösemittelgehalt.

Primer für die Oberflächenbeschichtung aus Kunstharzen und in organischen Lösemitteln löslichen metallorganischen Verbindungen sind aus EP-A 0 420 293 bekannt. Die Primer sind aufgrund ihres Lösemittelanteils für die großflächige Anwendung als Grundierung in Innenräumen ungeeignet und werden daher ausschließlich im Klebstoffsektor eingesetzt.

Aus US-A 3 847 857 sind wäßrige Beschichtungen bekannt, die das Fleckigwerden von Holzbeschichtungen verhindern sollen. Diese Beschichtungen basieren auf wasserverdünnbaren Aminogruppen oder quartäre Ammoniumgruppen enthaltenden Vinylpolymerisaten, denen Verbindungen mit mehrwertigen Metallionen, beispielsweise Chrom-, Wolfram-, Bor- und Molybdänionen zugemischt werden können. Nachteilig bei diesen Produkten ist die schlechte Witterungsstabilität und die Toxizität der zugesetzten Metallverbindungen.

Durch Zusatz von Calcium-Barium-Phosphorsilikat-Pigmenten beziehungsweise von Aluminium-Zirkonium-Phosphorsilikat-Pigmenten kann die Wirkung von Grundierungen gegen Holzinhaltsstoffe verbessert werden ("New latex with moisture vapor barrier, alkali resistance and tannin block properties", Dow Chemical Company, Water Borne, Higher Solids Coatings Symposium, 1.-3. Februar 1989, New Orleans, USA sowie "Tannin stain inhibition with Halox Pigments", Broschüre der Fa. Halox Pigments, Hammond, IN, USA). Die erzielten Ergebnisse sind jedoch stark rezepturabhängig.

In EP-A 0 192 077 werden Grundierungen genannt, die auf Basis von wäßrigen gegen mehrwertige Ionen stabilen Dispersionen von Vinylpolymerisaten basieren und einen wasserlöslichen polymeren Zinkamin-Komplex enthalten. Nachteilig bei diesen Grundierungen ist der hohe pH-Wert, der unangenehme Ammoniak-Geruch und die Einschränkung, daß offensichtlich nur Grundierungen formuliert werden können, die für Holz geeignet sind.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine wäßrige Grundierung bereitzustellen, die beständige und wetterfeste Filme auf verschiedenen Untergründen ergibt und das Ausbluten von Inhaltsstoffen aus dem jeweiligen Untergrund verhindert.

Die Aufgabe konnte gelöst werden durch eine wäßrige Formulierung auf Basis einer Polymerdispersion, der eine wasserlösliche Zirkoniumverbindung zugesetzt wurde.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist also eine wäßrige Dispersion für Grundierungen, enthaltend ein Emulsionspolymerisat, das gegenüber mehrwertigen Ionen (Zirkoniumionen) stabil ist, und eine wasserlösliche Zirkoniumverbindung.

Als Emulsionspolymerisat kommen erfindungsgemäß alle bekannten Homo- und Copolymerisate in Frage, die in Dispersionsform erhältlich sind und in Gegenwart mehrwertiger Zirkoniumionen hinreichende Stabilität besitzen.

Geeignete Emulsionspolymerisate enthalten vorzugsweise 99,7 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere, radikalisch polymerisierbare olefinisch ungesättigte Verbindungen aus der Gruppe der Acryl- und Methacrylsäureester von (C₁-C₁₂)-Monoalkoholen, vorzugsweise von (C₁-C₈)-Monoalkoholen, beispielsweise Methanol, Ethanol, iso-Propanol, iso-Butanol, n-Butanol, und 2-Ethylhexylalkohol, der vinylaromatischen Monomere, beispielsweise Styrol und Vinyltoluol, der Vinylester von (C₁-C₁₂)-Alkanmonocarbonsäuren, beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyrat, Vinyllaurat, @VeoVa 9 und @VeoVa 10 (Shell Chemie, Vinylester α,α -Dialkyl-verzweigter Monocarbonsäuren), der Vinylhalogenide, beispielsweise Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, der α,β -monoolefinisch ungesättigten Nitrile, beispielsweise Acrylnitril und Methacrylnitril, sowie der Alkylester von monoolefinisch ungesättigten Dicarbonsäuren, beispielsweise Malein- und Fumarsäure-di-n-butylester.

Die Polymerisate enthalten vorzugsweise außerdem 0,3 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere, α,β -monoolefinisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure und Fumarsäure, sowie deren gegebenenfalls an den Stickstoffatomen substituierten Amide, beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid und N-Butoxymethacrylamid.

Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere, funktionelle Monomere in den Copolymeren enthalten sein, beispielsweise Hydroxylgruppen-haltige Monomere, wie Hydroxyalkylacrylate und -methacrylate, insbesondere Hydroxyethylmethacrylat und Hydroxypropylmethacrylat,

und/oder die Naßhaftung verbessernde Acetylacetoxygruppen-haltige Monomere, insbesondere Allylacetoacetat, Acetylacetoxyethylmethacrylat und Acetylacetoxybutylmethacrylat, und/oder vernetzend wirkende Monomere wie Epoxidgruppen-haltige und Silangruppen-haltige Monomere, insbesondere Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Vinyltrimethoxysilan und γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, und/oder Stickstoff-haltige Monomere aus der Gruppe der polymerisierbaren Monomere mit einer Amino-, Ureido- oder N-heterocyclischen Gruppe, beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat, und -methacrylat, N-(2-Methacryloyl-ethyl)ethylenharnstoff, und/oder Ketogruppen-haltige Monomere, beispielsweise Diacetonacrylamid, Diacetonmethacrylamid, Acrolein und 2-Butanonmethacrylsäureester.

In selbstvernetzenden Dispersionen können Ketogruppen-haltige Polymerisate noch bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere, eines di- oder polyfunktionellen Carbonsäurehydrazids, beispielsweise Adipinsäuredihydrazids, enthalten.

Durch dem Fachmann bekannte Kombination von "hart"-machenden Monomeren, beispielsweise Methylmethacrylat und Styrol mit "weich"-machenden Monomeren, beispielsweise Butylacrylat und Ethylhexylacrylat, läßt sich die Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) der Dispersion vorzugsweise so einstellen, daß sie im Bereich von 0 bis 50 °C, insbesondere im Bereich von 0 bis 30 °C liegt.

Die Dispersionen weisen üblicherweise einen Feststoffanteil im Bereich von 30 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 40 bis 50 Gew.-%, auf. Der mittlere Teilchendurchmesser der Emulsionspolymerisate beträgt vorzugsweise 0,02 bis 1 μm , insbesondere 0,04 bis 0,8 μm .

Die Dispersionen sollen, bezogen auf den Gehalt an Polymerisat, die üblicherweise verwendeten Mengen von vorzugsweise bis zu 3 Gew.-%, insbesondere bis zu 2 Gew.-%, an ionischen Emulgatoren und/oder vorzugsweise bis zu 6 Gew.-%, insbesondere bis zu 4 Gew.-%, an nicht-ionischen Emulgatoren, jeweils bezogen auf die Dispersion, nicht wesentlich überschreiten.

Als nichtionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkylpolyglykolether, wie Ethoxylierungsprodukte von Lauryl-, Oleyl- oder Stearylalkohol oder von Gemischen wie Kokosfettalkohol, Alkylphenolpolyglykolether, vorzugsweise Ethoxylierungsprodukte von Octyl- oder Nonylphenol, Diisopropylphenol, Triisopropylphenol oder von Di- oder Tri-tert.-butylphenol, oder Ethoxylierungsprodukte von Polypropylenoxid, geeignet.

Als ionogene Emulgatoren kommen in erster Linie anionische Emulgatoren in Frage. Es kann sich dabei um die Alkali- oder Ammoniumsalze von Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylsulfonaten, -sulfaten, -phosphaten, -phosphonaten oder Verbindungen mit anderen anionischen Endgruppen handeln, die auch Oligo- oder Polyethylenoxid-Einheiten zwischen dem Kohlenwasserstoffrest und der anionischen Gruppe enthalten können. Typische Beispiele sind Natriumlaurylsulfat, Natriumoctylphenolglykolethersulfat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Natriumlauryldiglykolsulfat, Ammonium-tri-tert.-butylphenolpentaglykolsulfat oder -oktaglykolsulfat.

Als Schutzkolloide sind gegebenenfalls Naturstoffe, beispielsweise Gummiarabicum, Stärke, Alginate, oder modifizierte Naturstoffe, beispielsweise Methyl-, Ethyl-Hydroxyalkyl- oder Carboxymethylcellulose, oder synthetische Polymere, beispielsweise Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, oder Gemische aus derartigen Stoffen enthalten. Bevorzugt können modifizierte Cellulose-Derivate und synthetische Schutzkolloide in Mengen von 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion enthalten sein. Die Verträglichkeit muß von Fall zu Fall geprüft werden.

Wäßrige gegen mehrwertige Zirkoniumionen stabile Dispersionen sind im Handel erhältlich, beispielsweise ®Mowilith DM611 (Styrol-/Acrylat Copolymer, Hoechst) und VDM 7410 (Styrol-/Acrylat-Copolymer, Hoechst).

Erfindungsgemäß enthalten die Dispersionen für Grundierungen Zirkoniumverbindungen. Geeignete Zirkonverbindungen sind wasserlösliche Salze oder wasserlösliche Komplexverbindungen des Zirkoniums, beispielsweise Ammoniumzirkoncarbonat, Zirkoniumacetoacetat, Zirkoniumhydroxychlorid, Zirkoniumnitrat, Zirkoniumoxychlorid, Zirkoniumorthosulfat, Zirkoniumacetat, Natriumzirkoniumsulfat, Zirkoniumpropionat, Kaliumzirkoniumphosphat.

Die wasserlöslichen Zirkoniumverbindungen werden bevorzugt in Form einer wäßrigen Lösung eines Ammoniumzirkoncarbonat-Komplexes, besonders bevorzugt in Form einer 20 %igen (gerechnet als Zirkoniumoxid (ZrO_2)) wäßrigen Lösung eines Ammoniumzirkoncarbonat-Komplexes eingesetzt, stabilisiert mit Chelatisierungsreagenzien, beispielsweise Ammoniumtartrat. Derartige wasserlösliche Zirkoniumverbindungen sind im Handel erhältlich, beispielsweise unter dem Namen ®Bacote 20 (MEL Chemicals).

Die erfindungsgemäßen Dispersionen für Grundierungen enthalten vorzugsweise 0,2 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, Zirkoniumverbindungen (gerechnet als Zirkoniumoxid (ZrO_2)), bezogen auf die wäßrige Dispersion.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion für Grundierungen.

Dazu wird die wäßrige Dispersion eines Emulsionspolymerisats, das gegen mehrwertige Zirkoniumionen stabil ist, mit einer wasserlöslichen Zirkoniumverbindung vermischt. Die Zirkoniumverbindung kann als Feststoff zugesetzt werden oder vorher in Wasser aufgelöst werden und dann als wäßrige Lösung eindosiert werden. Falls die wäßrige Dispersion nicht ausreichend stabil ist, können zur Erzielung einer verbesserten Stabilität gegen mehrwertige Metallionen zusätzlich 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Polymerisat, übliche ionische und/oder nicht-ionische Emulgatoren zugesetzt werden.

Die eingesetzten Emulsionspolymerisate werden nach den üblichen Polymerisationsverfahren, beispielsweise Batchverfahren, Dosierverfahren und Zwei- oder Mehrstufenemulsionspolymerisationstechnik hergestellt.

Zum Starten und Weiterführen der Polymerisation bedient man sich öl- und/oder vorzugsweise wasserlöslicher Radikalbildner oder Redoxsysteme. Es eignen sich beispielsweise Wasserstoffperoxid, Kalium- oder Ammoniumperoxydisulfat, Dibenzoylperoxid, Laurylperoxid, Tri-tert.-butylperoxid, Bisazodiisobutyronitril, allein oder zusammen mit reduzierenden Komponenten, beispielsweise Natriumbisulfit, ®Rongalit (Formaldehyd-Natrium-Sulfoxylat, BASF AG), Glucose, Ascorbinsäure und anderen reduzierend wirkenden Verbindungen.

Des weiteren können Regler, beispielsweise Mercaptane, und andere übliche, dem Fachmann für die Emulsionspolymerisation bekannte Hilfsstoffe verwendet werden.

Zusätzlich zu den Zirkoniumverbindungen können die erfindungsgemäßen Grundierungen 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Dispersion, weiterwasserlösliche Metallverbindungen, vorzugsweise Zinkverbindungen, insbesondere die in EP-A 0 192 077 beschriebenen Zinkverbindungen enthalten.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen können neben den Zirkoniumverbindungen und den Bindemitteln noch übliche Filmbildungsmittel, beispielsweise Glykoletherester oder Benzin, in Mengen bis zu 5 Gew.-% sowie Pigmente und/oder Füllstoffe, beispielsweise Titandioxid, Talkum, Calcit, Dolomit, sowie Verdicker, Dispergier- und Netzmittel, Konservierungsmittel und Entschäumer enthalten. Die Pigmentvolumenkonzentration (PVK) der Grundierung liegt dabei vorzugsweise bei <40 %.

Die erfindungsgemäßen Grundierungen sind lösemittelarm und nicht toxisch und haben eine gute Sperrwirkung gegen fleckenbildende Holzinhaltsstoffe oder Holzinhaltsstoff-ähnliche Verbindungen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der wäßrigen Dispersion für Grundierungen zur Behandlung von Untergründen, die zum Ausbluten neigen, vorzugsweise von Holz, insbesondere von stark Tanninhaltenen Hölzern vom Typ Red Cedar, Framire und Merbau.

Die in den nachfolgenden Beispielen aufgeführten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht, soweit nicht anders vermerkt.

Beispiel 1:

Herstellung des Bindemittels

90 bis 99 Teile einer handelsüblichen wäßrigen Copolymerisat-Dispersion, beispielsweise Mowilith DM 611 oder Mowilith VDM 7410, werden mit 0,5 bis 10 Teilen eines Ammoniumzirkoncarbonat-Komplexes (gerechnet als ZrO_2), stabilisiert mit Ammoniumtartrat, gemischt. Hiermit lassen sich bei Raumtemperatur in der Regel ausreichend lagerstabile Mischungen herstellen. Man erhält bei der gewählten Menge des Ammoniumzirkoncarbonat-Komplexes Dispersionen mit nur relativ geringem ammoniakalischen Geruch.

Beispiel 2:

Herstellung von Grundierungen:

Zur Herstellung von Grundierungen wird eine modifizierte Dispersion aus Beispiel 1 mit einer Pigmentpaste vermischt.

Grundierung auf Basis einer Styrol-/Acrylat-Dispersion:

Zunächst wird eine Pigmentpaste hergestellt aus:

181,0 Teilen	Wasser,
2,0 Teilen	Konservierungsmittel (®Mergal K9N, Riedel de Häen),
2,0 Teilen	Polyacrylsäure-Natriumsalz, 30 %ige wäßrige Lösung (®Lopon 890, BK-Ladenburg),
1,0 Teil	Natriumpolyphosphonat (®Lopon WN, BK-Ladenburg),
75,0 Teilen	Titandioxid Rutil (®Kronos 2059, Kronos Titan),
3,0 Teilen	Polyurethanverdicker (®Borchigel LW 44, Gebr. Borchers),
3,0 Teilen	Entschäumer (®Additol VXW 6203, Vianova Kunstharz),

- 18,0 Teilen Lösemittel
(®Texanol (aliphatische Ester), Eastman),
150,0 Teilen Calciumcarbonat (5 µm)
(®Omycarb 5 GU, Omya).

Die Einzelkomponenten werden unter gutem Rühren gemischt und anschließend im Dissolver ca. 15 Minuten dispergiert.

Eine Styrol-/Acrylat-Dispersion wird mit dem Ammoniumzirkoncarbonat-Komplex modifiziert durch Vermischen von:

- 15,0 Teilen Ammoniumzirkoncarbonat-Komplex, stabilisiert mit Ammoniumtartrat
(Bacote 20, MEL-Chemicals),
550,0 Teilen handelsübliche Styrol-/Acrylat-Dispersion
(Mowilith DM 611).

Die modifizierte Dispersion wird mit der Pigmentpaste innig vermischt. Man erhält 1 kg einer Grundierung.

Vergleichsbeispiel 2

Es wird eine Grundierung gemäß Beispiel 2 hergestellt mit dem Unterschied, daß keine Zirkoniumverbindung zugesetzt wird.

Anwendungstechnische Prüfung

Beispiel 3

Eine Dispersion gemäß Beispiel 1, die bei Raumtemperatur verfilmt, also eine ausreichend niedrige Mindestfilmbildetemperatur hat, wird unverdünnt oder mit ca. 10 % Wasser verdünnt auf Hölzer, beispielsweise Framire oder Red Cedar-Holz, aufgetragen. Nach Trocknung dieser Anstriche (üblicherweise mindestens 4 Stunden Wartezeit) wird mit einem handelsüblichen wäßrigen Dispersionslack überstrichen.

Dispersionen, die den Zusatz des Ammoniumzirkoncarbonat-Komplexes enthalten, weisen eine deutliche Sperrwirkung gegenüber dem Durchschlagen der Inhaltsstoffe auf (Tabelle 1).

Vergleichsbeispiel 3

Analog Beispiel 3 wird eine Dispersion, jedoch ohne Zusatz von Zirkoniumverbindungen, eingesetzt. Ein Durchschlagen der Inhaltsstoffe aus dem Untergrund kann nicht wirkungsvoll verhindert werden (Tabelle 1).

Beispiel 4

Eine Grundierung gemäß Beispiel 2 wird eingesetzt für einen einschichtigen Auftrag (ca. 120 g/m²) auf beispielsweise Framire- oder Red Cedar-Holz. Nach mindestens 4 Stunden Trocknung überstreicht man ein- oder zweischichtig mit einem handelsüblichen Dispersionslack, beispielsweise auf Basis von Styrol-Copolymerisat-Dispersionen (PVK ca. 18 %). Nach 24 Stunden Trocknung des Decklacks werden die Hölzer mit der beschichteten Seite nach unten auf mit Wasser getränkte Schwammtücher in eine Wanne gelegt. Eine weitere Prüfmöglichkeit ist, die Hölzer in einem Wasserbad, mit der beschichteten Seite nach unten "schwimmen" zu lassen. Dabei ist wichtig, daß die Randzonen der Hölzer ebenfalls mit der Grundierung und der Dispersionslackfarbe beschichtet werden, um ein Ausbluten vom Rand der Hölzer zu verhindern.

Die Prüfung der Fleckenbildung erfolgt nach Entnahme der Hölzer aus der Wanne beziehungsweise dem Wasserbad nach 24 Stunden Lagerungszeit durch Beurteilung der Verfärbung der Decklackschicht. Ein Durchschlagen von Inhaltsstoffen aus den Hölzern kann wirkungsvoll verhindert werden (Tabelle 1).

Vergleichsbeispiel 4

Beispiel 4 wird mit einer Grundierung gemäß Vergleichsbeispiel 2 wiederholt. Ein Durchschlagen der Inhaltsstoffe aus den Hölzern kann nicht wirkungsvoll verhindert werden (Tabelle 1).

Beispiel 5:

Eine Grundierung analog Beispiel 2 wird auf Gipskartonplatten als Untergrund geprüft. Dazu werden ca. 120 g/m² der Grundierung nach Beispiel 2 auf einer handelsüblichen Gipskartonplatte aufgetragen. Nach mindestens 4 Stunden Trocknung der Grundierung wird ein Gipsputz praxisüblicher Schichtdicke appliziert. Nach 24 Stunden Trocknung des Gipsputzes wird qualitativ die Verfärbung beurteilt. Ein Durchschlagen von Inhaltsstoffen aus den Gipskartonplatten kann wirkungsvoll verhindert werden.

Vergleichsbeispiel 5

Beispiel 5 wird mit einer Grundierung gemäß Vergleichsbeispiel 2 wiederholt. Das Durchschlagen von Inhaltsstoffen aus den Gipskartonplatten kann nicht vollständig verhindert werden (Tabelle 1).

Beispiel 6:

Ebenfalls geprüft wird eine Grundierung analog Beispiel 2 hinsichtlich der Sperrwirkung gegen Nikotin und Teerbestandteile. Hierzu wird die Grundierung auf eine Polystyrolschaumplatte, die üblicherweise zur Verkleidung von Decken verwendet wird, aufgebracht. Die Platte stammt aus einer Deckenkonstruktion eines Restaurants, in dem stark geraucht wird. Die Deckenplatte ist durch Nikotin beziehungsweise Teerbestandteile braungelb verfärbt. Darauf werden ca. 120 g/m² der Grundierung aufgebracht und nach mindestens 4 Stunden Trocknung mit einer handelsüblichen Dispersionsfarbe überstrichen. Es zeigt sich auch hier eine gute Sperrwirkung gegen die Teerbestandteile (Tabelle 1).

Vergleichsbeispiel 6:

Beispiel 6 wird mit einer Grundierung gemäß Vergleichsbeispiel 2 wiederholt. Das Durchschlagen von Teerbestandteilen kann nicht wirkungsvoll verhindert werden (Tabelle 1).

Beispiel 7:

Eine Grundierung analog Beispiel 2 wird auf eine Holzspanplatte von Typ V 20 oder V 100 (beispielsweise Fa. Innotec) in einer Menge von ca. 120 g/m² aufgebracht. Nach mindestens 4 Stunden Trocknung wird ebenfalls mit einer handelsüblichen Dispersionsfarbe überstrichen. Nach Trocknung des Deckanstrichs ist die ausreichende Sperrwirkung zu erkennen (Tabelle 1).

Vergleichsbeispiel 7:

Beispiel 7 wird mit einer Grundierung gemäß Vergleichsbeispiel 2 wiederholt. Das Durchschlagen von Inhaltsstoffen aus der Holzspanplatte kann nicht wirkungsvoll verhindert werden (Tabelle 1).

Vergleichsbeispiel A

Die in den Beispielen 3 bis 7 beschichteten Untergrundmaterialien werden ohne Grundierung direkt mit der in den Beispielen eingesetzten Deckbeschichtung versehen. Ein starkes Durchschlagen von Bestandteilen aus dem Unter-

grund ist zu beobachten (Tabelle 1).

Tabelle 1: Anwendungstechnische Prüfung

Grundierung/ Bin- demittel	Hölzer ¹⁾			Gipskarton ³⁾	Platte mit Teer-/Nikotin- Bestandteilen ²⁾	Holzspanplatte ²⁾ Typ V 20 / V 100
	Red cedar naß	trocken	naß Framire trocken			
Beispiel 3	1	1	1	1	1-2	1
Vergleichsbeisp. 3 (ohne Zr-Komplex)	1-2	3	3	2	3	2
Beispiel 4	1	1	1-2	-	-	-
Vergleichsbeisp. 4 (ohne Zr-Komplex)	1-2	3	2	-	-	-
Beispiel 5	-	-	-	1	-	-
Vergleichsbeisp. 5 (ohne Zr-Komplex)	-	-	-	1-2	-	-
Beispiel 6	-	-	-	-	1	-
Vergleichbeisp. 6 (ohne Zr-Komplex)	-	-	-	-	3	-
Beispiel 7	-	-	-	-	-	2
Vergleichsbeisp. 7 (ohne Zr-Komplex)	-	-	-	-	-	2-3
Vergleichsbeisp. A (ohne Grundierung)	3	4	5	4	5	3

Anmerkung:

- ¹⁾ Deckanstrich: Dispersionslack
- ²⁾ Deckanstrich: Dispersionsfarbe
- ³⁾ Deckbeschichtung: Gipsputz

- 1: gut erkennbar, kein Durchbluten beziehungsweise keine Verfärbungen
- 5: starkes Durchbluten durch Anstrichfilme beziehungsweise Verfärbung der Anstrichfilme

Patentansprüche

1. Wäßrige Dispersion für Grundierungen, enthaltend ein Emulsionspolymerisat, das gegenüber mehrwertigen Zirkoniumionen stabil ist, und eine wasserlösliche Zirkoniumverbindung.
2. Wäßrige Dispersion für Grundierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zirkoniumverbindung in einer Menge von 0,2 bis 20 Gew.-% (berechnet als ZrO_2), bezogen auf die Dispersion, vorliegt.
3. Wäßrige Dispersion für Grundierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zirkoniumverbindung ein Ammoniumzirkoncarbonat-Komplex ist.
4. Wäßrige Dispersion für Grundierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zur Zirkoniumverbindung eine Zinkverbindung in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, enthalten ist.
5. Wäßrige Dispersion für Grundierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulsionspolymerisat 99,7 bis 70 Gew.-% radikalisch polymerisierbare olefinisch ungesättigte Verbindungen aus der Gruppe der Acryl- und Methacrylsäureester von (C_1 - C_{12})-Monoalkoholen, vinylaromatischen Monomeren, Vinylester von (C_1 - C_{12})-Alkanmonocarbonsäuren, Vinylhalogenide, α,β -monoolefinisch ungesättigten Nitrile und Alkylester von monoolefinisch ungesättigten Dicarbonsäuren, Verbindungen aus der Gruppe der α,β -monoolefinisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Amide und deren N-substituierte Amide, 0 bis 20 Gew.-% Verbindungen aus der Gruppe der Hydroxylgruppen-haltige Monomere, Acetylacetoxygruppen-haltige Monomere, Epoxidgruppen-haltige Monomere, Silangruppen-haltige Monomere, Stickstoff-haltige Monomere und Ketogruppen-haltige Monomere enthält.
6. Wäßrige Dispersion für Grundierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulsionspolymerisat eine Mindestfilmbildungstemperatur von 0 bis 50 °C aufweist.
7. Wäßrige Dispersion für Grundierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Zusätze ausgewählt aus der Gruppe der Filmbildehilfsmittel, Pigmente, Füllstoffe, Verdicker, Dispergiermittel, Netzmittel, Konservierungsmittel, Entschäumer enthalten sind.
8. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Dispersionen für Grundierungen nach Anspruch 1 durch Vermischen eines Emulsionspolymerisats, das gegen mehrwertige Zirkoniumionen stabil sind, mit einer wasserlöslichen Zirkoniumverbindung und gegebenenfalls Zusätze ausgewählt aus der Gruppe der Filmbildehilfsmittel, Pigmente, Füllstoffe, Verdicker, Dispergiermittel, Netzmittel, Konservierungsmittel, Entschäumer.
9. Verwendung von wäßrigen Dispersionen für Grundierungen nach Anspruch 1 zur Beschichtung von Untergründen, die zum Ausbluten neigen.
10. Verwendung von wäßrigen Dispersionen für Grundierungen nach Anspruch 1 zur Beschichtung von Holz.

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen d s brevets



(11)

EP 0 709 441 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
20.11.1996 Patentblatt 1996/47

(51) Int. Cl.⁶: **C09D 15/00**

(43) Veröffentlichungstag A2:
01.05.1996 Patentblatt 1996/18

(21) Anmeldenummer: **95116532.3**

(22) Anmeldetag: **20.10.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT SE

(30) Priorität: **28.10.1994 DE 4438563**

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
65926 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• **Désor, Ulrich**
D-65510 Idstein (DE)
• **Fichtner, Thomas**
D-55278 Dalheim (DE)

(54) **Wässrige dispersionen für Grundierungen**

(57) Wäßrige Dispersionen, die ein Emulsionspolymerisat, das gegenüber mehrwertigen Zirkoniumionen stabil ist, und eine wasserlösliche Zirkoniumverbindung enthalten, verhindern das Durchschlagen von Inhaltsstoffen aus zum Ausbluten neigenden Untergründen und eignen sich daher als Grundierung insbesondere für Hölzer.

EP 0 709 441 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 6532

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	US-A-4 822 426 (ITO, K. ET AL.) * Spalte 4, Zeile 1 - Spalte 5, Zeile 17; Ansprüche 1-7 *	1,3,4	C09D15/00
A,D	EP-A-0 192 077 (BASF) * Ansprüche 1,2 *	1,4-6,9, 10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C09D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		4.September 1996	
		Prüfer	
		Beyss, E	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)